

3439 - 30/5.01 - 81

Oberhausen-Holter, den 25. Nov. 1944  
Cl/3e.

2,065

VERWALTUNG I.  
28 NOV 44 9 47 8  
BEGLEITUNGSSTAMP

Herren Professor Dr. Martini  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Schuff  
Dr. Goethel

Die Aufteilung der Benzinpolymerisation zu Öl in  
einem kurzen Stoß und eine Hauptsynthese.

Aus der Literatur und eigenen Versuchen geht hervor, daß sich im Ablauf einer Synthese, namentlich bei Crackbenzin, in den verschiedenen Phasen der ablaufenden Polymerisation nicht stetig ein Öl der gleichen Eigenschaften und Qualität bildet. Vielmehr entsteht zunächst ein kleiner Anteil eines höchstviscosen, harzreichen Produktes, dann sinken Viskosität und Harzasphaltgehalt des Polymerisates mit zunehmender Ölmenge auf die normalen Werte ab.

Im Nachfolgenden sind unsere Beobachtungen auf diesem Gebiet zusammengestellt und das Verhalten von Crackbenzin und Kreislaufbenzin miteinander verglichen.

1.  
Versuche mit Crackbenzin  
Anlage 1, 2

Anlage 1, Erster Stoß mit AlCl<sub>3</sub>: Setzt man dem Ausgangsbenzin 0,2 % AlCl<sub>3</sub> zu, erhitzt 3 Std. auf 65°, entchlort und destilliert erst unter Atmosphärendruck das Restbenzin, dann im Vakuum die Vorpolymerisate ab, so bleibt bei 200° ein Rückstand, der seinen Eigenschaften nach kaum als ein synthetisches Öl angesprochen werden kann: VP = 3,80, Stockpunkt = +11°, Harzasphalt = 37,9 %, d.h. über ein Drittel, Jodzahl = 234, V<sub>50</sub> = 171°.

Erhöht man den AlCl<sub>3</sub>-Einsatz auf 0,4 % bzw. 0,8 % und trennt den viskosen Rückstand in analoger Weise ab, so bessern sich in dem Maße, wie die anfallende Menge "n-Öl" beim ersten Stoß

2,066

- 2 -

zunimmt, alle vorher aufgeführten analytischen Daten; für die Polhöhe und den Stockpunkt z.B. gilt:

|                   |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|
| AlCl <sub>3</sub> | 0,2 % | 0,4 % | 0,8 % |
| VP                | 3,80  | 3,62  | 2,70  |
| Stockpunkt        | +11°  | +5°   | -15°  |

Für die Hauptsynthese werden nun die jeweils bis 220° unter Atmosphärendruck destillierten Restbenzine nach Zusatz von 4 % AlCl<sub>3</sub> weiter polymerisiert. Die hierbei anfallenden n-Öle zeigen gute analytische Daten, z.B. Nr. 2: VP = 1,70, Stockpunkt = -33°, Harzasphalt = 2,3 %, Jodzahl = 40, V<sub>50</sub> = 24,1°.

Offensichtlich bedeutet also die Abtrennung des "Ersten Stoßes" eine Reinigung des synthetischen Öles. Die in dieser Weise abgetrennte Menge ist sehr klein; für Nr. 2 (erste Vertikalspalte) z.B. gilt:

|                              |        |   |       |
|------------------------------|--------|---|-------|
| Ausbeute/100 Bz. erster Stoß | 1,3 %  | = | 2 %   |
| " " Hauptsynthese            | 56,5 % | = | 98 %  |
|                              | 57,8 % | = | 100 % |

Anlage 2, Erster Stoß mit FeCl<sub>3</sub>: Führt man die Vorpolymerisation mit wasserfreiem Eisenchlorid durch, so steigt auch bei hohem Katalysatoreinsatz die Menge des gewonnenen Vakuumrückstandes nur sehr langsam an (Nr. 3710):

|                               |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| FeCl <sub>3</sub> /100 Benzin | 0,2 | 0,5 | 1   | 2,5 | 5   | 10  |
| n-Öl / " "                    | 1,2 | 2,- | 1,9 | 2,8 | 3,5 | 4,4 |

FeCl<sub>3</sub> ist eben überhaupt kein Katalysator, der sich für die Darstellung von synthetischem Öl eignet. Aber auch im Ersten Stoß ist seine selektive Wirkung bezüglich Abtrennung der Verunreinigungen geringer, als sie AlCl<sub>3</sub> zeigt:

|                      | 0,2 % FeCl <sub>3</sub> | 0,2 % AlCl <sub>3</sub> |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| n-Öl V <sub>50</sub> | 51,9                    | 171°                    |
| " VP                 | 3,45                    | 3,80                    |
| Harzasphalt          | 32,9 %                  | 37,9 %                  |

In der Hauptsynthese, die natürlich mit AlCl<sub>3</sub> durchgeführt wurde, liegen gegenüber Anlage 1 zwar die Stockpunkte etwas günstiger, jedoch die Werte für Ausbeute und V<sub>50</sub> ungünstiger.

2,067

Ein analoger Vergleich, in dem der erste Stoß mit  $\text{FeCl}_3$  (Nr. 3688) bzw. mit  $\text{AlCl}_3$  (Nr. 3690), die Hauptsynthese mit  $\text{AlCl}_3$  durchgeführt wurde, zeigt ein ganz ähnliches Bild, sodaß Einzelheiten sich erübrigen. Die in der Hauptsynthese erhaltenen Öle wurden bei  $140^\circ$  6 Std. mit  $\text{O}_2$  goultert:

| $\text{AlCl}_3$ für I. Produkt | 0,2 %               | 0,4 %               | 0,8 %               |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{O}_2$ Aufnahme          | 14,1 %              | 12,2 %              | 11,4 %              |
| Eindickung (+V <sub>50</sub> ) | 138 %               | 109 %               | 91 %                |
| VZ                             | 57,3                | 47,-                | 38,2                |
| $\text{H}_2\text{O}$           | 8,1 cm <sup>3</sup> | 7,- cm <sup>3</sup> | 6,- cm <sup>3</sup> |
| Conradson                      | 0,29 %              | 0,20 %              | 0,08 %              |

Die Entfernung der besonders sauerstoffempfindlichen I. Polymerisate macht sich also wohl in steigendem Maße bei dem Hauptprodukt geltend; indes ist der Effekt zu geringfügig.

2.

Versuche mit Kreislaufbenzin.

Anlage 3, 4

Anlage 3. Über Tonerde raffiniertes, nicht neutralisiertes Co-Kreislaufbenzin: Erster Stoß mit  $\text{AlCl}_3$ .

Der mit 0,2 %  $\text{AlCl}_3$  durchgeführte Erste Stoß ergibt folgendes Produkt: VP = 1,69, Stockpunkt =  $-2^\circ$ , Harzasphalt = 14,- %, Jodzahl = 39, V<sub>50</sub> = 13,9<sup>o</sup>E. Im Gegensatz zu Crackbenzin hat also dieses Erste Produkt die gleiche Polhöhe wie das Hauptöl und im übrigen wesentlich günstigere analytische Daten als das aus Crackbenzin gewinnbare Erste Polymerisat. Für die Hauptsynthese wurde übrigens nicht das Restbenzin allein eingesetzt, sondern ein Gemisch mit dem bis  $150^\circ$  5 mm Hg anfallenden Vakuumdestillat

Anlage 4. Über Tonerde raffiniertes, in Gasphase neutralisiertes Co-Kreislaufbenzin; Erster Stoß mit  $\text{AlCl}_3$ .

Die Beobachtungen der Anlage 3 werden bestätigt: Die mit kleinen Mengen  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen I. Produkte haben die gleiche Viskositäts-polhöhe wie das Hauptöl, die Jodzahl liegt um 35, der Harzasphalt-

2,06P

- 4 -

gehalt geht von 13,4 % mit steigendem Katalysatereinsetz stetig auf 3,4 % zurück. Vgl. auch 3152, 3350.

Sobald das Laboratorium die durch die letzten Luftangriffe angerichteten Schäden überwunden hat, sollen die Kreislaufbenzine noch mit  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{BiCl}_3$  vorbehandelt werden.

Auch sind längere Reihen im Umfang von je 10 Synthesen vorgesehen, die exakt zeigen sollen, wie sich vergleichsweise die Entfernung des Ersten Vorproduktes auf die analytischen Daten des Hauptöles im Dauerbetrieb auswirkt.

#### Zusammenfassung.

Die Zugabe von kleinen Mengen  $\text{FeCl}_3$  oder besser  $\text{AlCl}_3$  zu Crackbenzin liefert ein stark ungesättigtes, sehr hochviskoses, harzreiches Vorprodukt von der Polhöhe 3 - 4. Ob seine gesonderte Abscheidung dem Schmierwert des synthetischen Öles nützt oder schadet, kann nur durch einen praktischen Versuch im Motor entschieden werden.

Dagegen zeigt ein derartiges, im Vakuum als Rückstand erhaltenes Erstes Polymerisat bei Kreislaufbenzin die gleiche Polhöhe (1,6 - 1,7) wie das Hauptöl. Dieses Verhalten läßt auf eine größere Reinheit des über Tonerde raffinierten Ausgangsbenzins schließen.

Anlagen

Clar

2,069

2-stufige Synthese mit normalem Craackbenzin.

Benzin 3683, SKZ = 141,6, 5 % sieden bis 60°, 50 % bis 145°, 95 % bis 221°, Olefine = 69 %; OH-Zahl = 1,8.

3709

|   | 2      | 3      | 5      |
|---|--------|--------|--------|
| <u>1) I. Stoß Synthese 3 h 65°, Entchlorung 180°</u>                                  |        |        |        |
| AlCl <sub>3</sub>   | 0,2 %  | 0,4 %  | 0,8 %  |
| Kontaktöl neu ca.   | 0,4 %  | 1,8 %  | 0,8 %  |
| n-Öl Ausbeute   | 1,3 %  | >1,2 % | 5,8 %  |
| " V <sub>50</sub>   | 171°   | 140,5° | 39,4°  |
| " VP  | 3,80   | 3,62   | 2,70   |
| " Stockpunkt  | +11°   | +5°    | -15°   |
| " Jodzahl   | 234    | 232    | 168    |
| " Conradson   | -      | -      | -      |
| " Harzasphalt   | 37,9 % | 34,- % | 19,9 % |
| <u>2) Hauptsynthese mit Restbenzin, 10 h 25°, 1 h 50°, 2 h 75°, Entchlorung 180°.</u> |        |        |        |
| AlCl <sub>3</sub>   | 4,- %  | 4,- %  | 4,- %  |
| Kontaktöl neu   | 8,8 %  | 7,- %  | 6,- %  |
| n-Öl Ausbeute   | 56,5 % | 55,- % | 51,9 % |
| " V <sub>50</sub>   | 24,1°  | 22,6°  | 24,8°  |
| " VP  | 1,70   | 1,71   | 1,69   |
| " Stockpunkt  | -33°   | -35°   | -34°   |
| " Jodzahl   | 40     | 43     | 43     |
| " Conradson   | 0,03 % | 0,01 % | 0,01 % |
| " Harzasphalt   | 2,3 %  | 2,3 %  | 2,- %  |

5,070

Anlage 2

2-stufige Synthese mit normalem Crackbenzin.

Benzin 3683

3710

|   | 6.     | 1      | 2      |
|---|--------|--------|--------|
| <b>1) I. Stoß 3 h 65°, Entchlorung 180°.</b>  |        |        |        |
| FeCl <sub>3</sub>   | 0,2 %  | 0,5 %  | 1 %    |
| Kontaktöl neu ca.   | 0,6 %  | 1,- %  | 1,8 %  |
| n-Öl Ausbeute   | 1,2 %  | 2,- %  | 1,9 %  |
| " V <sub>50</sub>   | 51,9°  | 46,6°  | 38,4°  |
| " VP  | 3,45   | 3,20   | 3,30   |
| " Stockpunkt  | -12°   | -9°    | -12°   |
| " Jodzahl   | 194    | 237    | 241    |
| " Conradson   | 1,89 % | 1,59 % | 2,82 % |
| " Harzasphalt   | 32,9 % | 36,2 % | 35,1 % |
| <b>2) Hauptsynthese mit Restbenzin, 10 h 25°, 1 h 50°, 2 h 75°, Entchlorung 180°.</b> |        |        |        |
| AlCl <sub>3</sub>   | 4 %    | 4 %    | 4 %    |
| Kontaktöl neu   | 6,8 %  | 6,2 %  | 4,- %  |
| n-Öl Ausbeute   | 51,9 % | 53,7 % | 43,5 % |
| " V <sub>50</sub>   | 11,2°  | 15,5°  | 11,9°  |
| " VP  | 1,74   | 1,68   | 1,70   |
| " Stockpunkt  | -39°   | -41°   | -42°   |
| " Jodzahl   | 41     | 50     | 61     |
| " Conradson   | 0,05 % | 0,01 % | 0,03 % |
| " Harzasphalt   | 2,6 %  | 2,2 %  | 2,2 %  |

2,071

Anlage 1

2-stufige Synthese von über  $Al_2O_3$  raffiniertem,  
nicht neutralisiertem Co-Kreislaurbenzin.

Benzin Nr. 60 - 200°C, Paß 31, wurde über  $Al_2O_3$  raffiniert und nicht neutralisiert: CN-Zahl = 0,99, Olofino = 59 %.

3772

|  | 2      | 3      | 4       | 6      |
|--|--------|--------|---------|--------|
| <u>1) I. Stoß, Synthese 3 h 65°, Entchlorung 50°C.</u>   |        |        |         |        |
| $AlCl_3$   | 0,2 %  | 0,4 %  | 0,6 %   | 1 %    |
| Kontaktöl neu ca.  | 0,4 %  | 0,6 %  | 1,4 %   | 1,2 %  |
| n-Öl Ausbeute  | 1,4 %  | 1,7 %  | 4,4 %   | 9,4 %  |
| " V <sub>50</sub>  | 13,9°  | 12,3°  | 17,1°   | 15,7°  |
| " VP   | 1,69   | 1,68   | 1,68    | 1,68   |
| " Stockpunkt   | -2°    | -      | -17°    | -17°   |
| " Jodzahl  | 39     | 42     | 39      | 37     |
| " Conradson  | 0,16 % | 0,14 % | 0,07 %  | 0,03 % |
| " Harzasphalt  | 14,- % | 14,3 % | 14,1 %  | 7,8 %  |
| <u>2) Hauptsynthese mit Restbenzin + Vak. I, 10 h 25°, 1 h 40°,<br/>1 h 50°, Entchlorung 180°.</u> |        |        |         |        |
| $AlCl_3$   | 3,8 %  | 3,6 %  | 3,4 %   | 3,8 %  |
| Kontaktöl neu  | 8,7 %  | 10,1 % | 12,6 %  | 9,5 %  |
| n-Öl Ausbeute  | 45,9 % | 43,3 % | 40,- %  | 37,2 % |
| " V <sub>50</sub>  | 15,1°  | 15,7°  | 18,8°   | 18,-°  |
| " VP   | 1,66   | 1,58   | 1,63    | 1,68   |
| " Stockpunkt   | -35°   | -34°   | -32°    | -35°   |
| " Jodzahl  | 26     | 26     | 21      | 23     |
| " Conradson  | 0,03 % | 0,05 % | 0,02 %  | 0,01 % |
| " Harzasphalt  | 2,6 %  | 6,6 %  | 0,3 % ? | 3,4 %  |

5,072

anlage 4

2-stufige Synthese von über  $Al_2O_3$  raffinierten,  
dann neutralisiertem Co-Kreololnaphthen.

Benzin Fr. 60°-200°, PAB 31, wurde 1) über Conerde raffiniert,  
2) über Natronkalk bei 200° neutralisiert. OH-Zahl = 0,90,  
Olefine = 58 %.

3777

|   | 2      | 3      | 4      | 7      |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 1) I. Stoß, Synthese 4 h 25°, 1 h 40°, 1 h 50°, Entchlorung 50°C.                           |        |        |        |        |
| $AlCl_3$  | 0,2 %  | 0,4 %  | 0,6 %  | 1 %    |
| Kontaktöl neu ca.   | 1,5 %  | 0,8 %  | 1,- %  | 1,3 %  |
| n-Öl Ausbeute   | 2,40 % | 4,16 % | 5,64 % | 8,88 % |
| " $V_{50}$  | -      | 24,7°  | 22,-°  | 16,6°  |
| " VP  | -      | 1,68   | 1,64   | 1,62   |
| " Stockpunkt  | -13°   | -14°   | -15°   | -13°   |
| " Jodzahl   | 34     | 32     | 33     | 38     |
| " Conradson   | -      | 0,04 % | 0,05 % | 0,02 % |
| " Harzasphalt   | 13,4 % | -      | 8,8 %  | 3,4 %  |
| 2) Hauptsynthese mit Restbenzin + Vak. I, 10 h 25°, 1 h 40°,<br>1 h 50°, Entchlorung 180°C. |        |        |        |        |
| $AlCl_3$  | 3,8 %  | 3,6 %  | 3,4 %  | 3 %    |
| Kontaktöl neu   | 12,5 % | 13,- % | 10,6 % | 5,4 %  |
| n-Öl Ausbeute   | 42,- % | 40,5 % | 41,3 % | 39,9 % |
| " $V_{50}$  | 19,4°  | 19,4°  | 19,8°  | 14,-°  |
| " VP  | 1,68   | 1,68   | 1,66   | 1,70   |
| " Stockpunkt  | -32°   | -34°   | -40°   | -35°   |
| " Jodzahl   | 23     | 25     | 23     | 28     |
| " Conradson   | 0,01   | 0,01   | 0,01   | 0,01   |
| " Harzasphalt   | 2,9 %  | 3,2 %  | 2,8 %  | 0,93 % |